

有機半導体単結晶を用いた高性能電子デバイスの作製と評価

(財)九州先端科学技術研究所／九州大学未来化学創造センター) 八尋正幸
(九州大学未来化学創造センター：現(株)リコー) 中野谷一
(九州大学未来化学創造センター) 垣添勇人
(九州大学未来化学創造センター) 安達千波矢
TEL 092-802-6920 FAX 092-802-6921 e-mail : yahiro@cstf.kyushu-u.ac.jp

1. はじめに

有機電界効果型トランジスタ (OFET) の蓄積層を形成するキャリアは、Si デバイスのように不純物のドーピングに由来するキャリアではなく、電極から注入されたキャリアに由来する。そのため、有機半導体材料の最高被占軌道 (HOMO) や最低空軌道 (LUMO) の準位、もしくは電極の仕事関数を調整することによって、OFET の極性を制御することが可能となる。これまで我々は、テトラフェニルピレン (TPPy) 誘導体がトランジスタ駆動をし、発光が得られる優れた有機発光トランジスタ (OLEFET) 材料であることを報告してきた^{1,2)}。しかし、TPPy 誘導体薄膜は非常に強いホール輸送性を示し、移動度および発光量子効率³⁾は低く、高移動度・高発光効率化は困難であった。そこで、結晶粒界が存在せずバルク中での分子配向が完全に決定されている有機単結晶を用いることによって、高移動度・高発光効率の有機発光トランジスタを実現^{3,4)}することを試みた。

2. 実験

気相法により結晶を作製できる有機半導体材料として、oligo(*p*-phenylenevinylene)誘導体 (OPV) に着目しホスト材料とし、ゲスト材料には tetracene を用いた。この材料をあらかじめ OPV : tetracene を重量比で 10:1 の割合で混合し、気相成長法により OPV 結晶中に tetracene がドーピングされた薄膜を得た。さらに、窒素雰囲気下でアニール処理した n-Si/SiO₂(300 nm)/PMMA(20 nm) のゲート電極基板上へ育成した薄膜を静電的に張り付け、Au-source 電極および Ca-drain 電極を真空蒸着法により成膜し特性を評価した。

3. 結果と考察

3-1. X線解析

今回用いた oligo(*p*-phenylenevinylene)誘導体を X 線単結晶解析により解析した結果、いずれの誘導体においても、ヘリングボーン構造をしていることがわかった。さらに、X 線回折 (out-of-plane) では、c 軸と膜厚方向 (z 軸) が一致する成長をしていることが確認された。さらに、P3V2:tetracene 薄膜においても P3V2 単結晶に帰属できる回折パターンのみが観察され、tetracene 単結晶に由来する回折ピークは観察されなかった。この P3V2:tetracene 結晶においては、次の光学特性と併せて、ドーピングした tetracene 分子が会合状態を形成せずに、P3V2 結晶格子中の P3V2 分子と入れ替わりドーピングされていることを示唆している。

3-2. 光学特性

Fig.1 に得られた単結晶の PL スペクトルと、N₂ パルスレーザーで強励起した時の ASE 発振スペクトルを示す。単結晶からは、端面より発光が観察され、分子量が大きくなり、共役長が広がるにつれてピーク波長が長波長側へシフトしていることがわかる。さらに、これらの単結晶からは、N₂ パルスレーザーを用いて強励起することによって、スペクトルは先鋭化し、ASE 発振することがわかった。これらの

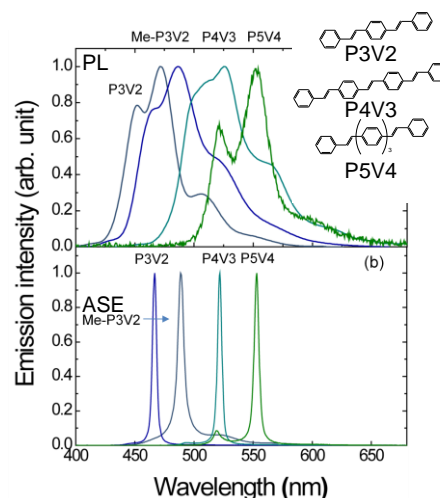


Fig.1 oligo(*p*-phenylenevinylene) 誘導体単結晶の PL スペクトル

PL 量子効率 は P3V2 で 54% と 固体状態では 比較的高い値を示し、ASE 発振閾値は、P4V3 で $11\mu\text{J}/\text{cm}^2$ と 比較的小さな値であった。また、Fig2 に示したように、P3V2:tetracene 結晶では、P3V2 由来のスペクトルが観察されるものの tetracene からの発光が優位であることがわかった。このとき、発光は Fig.3 に示したように結晶端からだけではなく結晶表面からも発光が観察されるようになったことから、tetracene のドーピングは、P3V2 ホスト結晶の光導波特性にも影響を与えていることが示唆される。また、P3V2 の発光波長における蛍光寿命が 2.9ns から 1.9ns へと減少すること、さらに、P3V2 の発光波長と tetracene 分子の吸収波長の重なりが大きいことから、P3V2 ホスト分子から tetracene ゲスト分子へのエネルギー移動による発光が支配的であると考えられる。

3-3. FET 特性

Fig. 4 に P3V2 単結晶または tetracene:P3V2 結晶を有機層としたトランジスタの I_d - V_g 特性と外部量子効率 (η_{ext}) 特性を示す。Tetracene:P3V2 結晶トランジスタにおいても明確な ambipolar 性駆動を確認することができた。しかしながら、tetracene:P3V2 結晶トランジスタにおけるホール移動度 μ_h は $\sim 0.04\text{cm}^2/\text{Vs}$ であり、P3V2 単結晶トランジスタ ($\mu_h \sim 0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$) と比較して約一桁低い。P3V2 と tetracene 単結晶の HOMO がそれぞれ 5.8 eV と 5.4eV であることから、tetracene:P3V2 結晶中において tetracene 分子はホールのトラップサイトとして機能していると考えられる。一方、電子移動度は $\mu_e = 0.01\sim 0.04\text{cm}^2/\text{Vs}$ と、P3V2 単結晶トランジスタ ($\mu_e \sim 0.01\text{cm}^2/\text{Vs}$) と同程度の移動度を示した。この結果より、P3V2 結晶中において tetracene 分子は電子トラップとしては機能していないと考えることができる。また、Fig.2 に示したように、OLEFET デバイスからの EL スペクトルは、電流励起下においては、光励起下とは異なり、P3V2 ホスト結晶からの発光はほぼ完全に抑制されることが分かった。この結果と、tetracene 分子がホールのトラップとして機能すると考えられることから、電流励起下におけるキャリア再結合過程は、P3V2 ホスト分子上での再結合ではなく、tetracene 分子上での直接キャリア再結合過程が支配的であると考えられる。また、tetracene:P3V2 結晶トランジスタにおいては、 $\eta_{\text{ext}} \sim 0.62\%$ と P3V2 トランジスタと比較して一桁以上高い η_{ext} が得られた。両結晶ともに蛍光量子効率 $\sim 85\%$ とほぼ同じ効率を示すこと、また両極性駆動下 (キャリア注入効率 $\gamma \sim 1$) であることから、 η_{ext} の向上は光導波路の特性変化に伴う光取り出し効率の向上の寄与に寄るものと考えられる。

4. 謝辞

Oligo(*p*-phenylenevinylene)誘導体をご提供いただきました、出光興産中村浩明様、斉藤雅俊様に感謝いたします。

5. 参考文献

- (1) T. Oyamada et al., *J. Appl. Phys.*, **98**, 074506 (2005)
- (2) T. Oyamada et al., *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 093514 (2006)
- (3) H. Nakanotani et al., *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 033308 (2009)
- (4) H. Nakanotani et al., *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 103307 (2009)

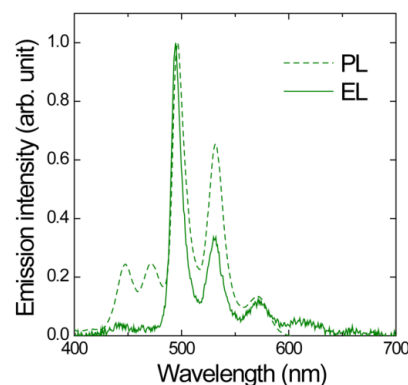


Fig.2 P3V2:tetracene 結晶の発光スペクトル



Fig.3 oligo(*p*-phenylenevinylene)誘導体の FET 特性

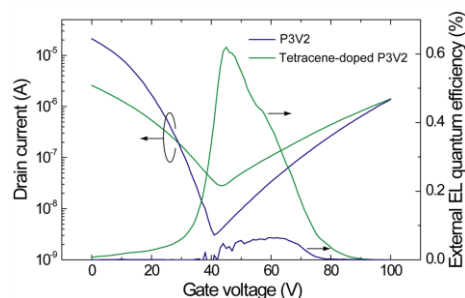


Fig.4 P3V2 単結晶および P3V2:tetracene 結晶の OLEFET 特性